

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ И ЗАЩИЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА И ХРОМА ДЛЯ ПЛЕНЧАТОГО ДОМОВОГО ГРИБА

Поиск и применение новых эффективных средств защиты древесины от гниения существенно сократит ее неоправданный расход и, как следствие, вырубку леса.

В нашей стране недостаток высокоэффективных антисептиков компенсировался импортом из Германии, Швеции и других стран водорастворимых препаратов, в том числе и небезопасных для человека в процессе работы мышьяковых. Антисептики, в составе которых имеются фтор и хром с различными добавками, обеспечивают высокую защиту древесины в сложных условиях эксплуатации, и их использование постоянно растет во всем мире. Разработка и обоснование возможности непосредственного получения фтор-хромных антисептиков готовой формы, предохраняющих древесину на уровне лучших зарубежных препаратов и не оказывающих отрицательного воздействия на человека и окружающую природную среду, имеет большое научное и практическое значение.

На кафедре ботаники и защиты леса проведены исследования токсичности и защищающей способности соединений фтора и хрома для пленчатого домового гриба *Coniophora cerebella* (Pers.) Schroät. (Беленков, 1991; Беленков, Созонова, 1979; Исаева, 1989).

Токсичность компонентов, входящих в антисептик, необходимо определять для оценки эффективности препарата, а также для того, чтобы установить какое количество необходимо для введения в древесину, используемую в дальнейшем в различных условиях эксплуатации. Мера токсичности - дозы, вызывающие нарушение жизнедеятельности организма или его гибель. В данном случае таким организмом для исследований является пленчатый домовый гриб, который наиболее стоек к воздействию ядов.

Так как токсические вещества придают древесине биостойкость, они обладают и защищающей способностью. Однако токсичность вещества не является синонимом защищающей способности; показателями токсичности нельзя характеризовать защищающую способность антисептика. Защищающая способность определяется способностью антисептика после введения в древесину обеспечивать ее длительную защиту от биологического повреждения. Антисептик, обладающий высокой защищающей способностью, прочно фиксируется на волокнах древесины, и, напротив, ан-

тисептик с низкой способностью защиты легко вымывается из древесины и не может обеспечить ее длительную стойкость.

В состав многих фторсодержащих антисептиков входит шестивалентный хром в виде бихроматов натрия или калия. Известно, что при добавлении хрома резко снижается токсичность сернокислой меди в составе хромомедных антисептиков, подавляется токсичность хромомышьяковых. Можно предположить, что токсичность фтористого натрия также будет снижаться при введении в препарат бихроматов. Для успешного проведения опытов необходимо было подобрать наиболее приемлемые соотношения хрома и фтористого натрия и выбрать концентрацию раствора. В Институте химии древесины Латвии для замены импортируемых из Германии антисептиков типа "Доналит" был создан состав ХФ на основе наиболее доступных компонентов - фтористого натрия, содержание которого варьировалось от 60 до 30%, и бихромата калия - от 40 до 70%. Наилучшими защитными свойствами обладал состав, содержащий 58% NaF и 42% $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (Андерсоне, Крейтус, Короткия, 1989). Однако оптимальный состав установлен методом математического планирования, который вряд ли полностью учитывает биологические особенности гриба. Состав, предложенный Телятниковой (Сенежская лаборатория), включает 47% NaF, 37% $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ и 16% Na_2HAsO_4 (Телятникова, 1966). Состав, разработанный Горшиным и Максименко, включает 17-30% NaF, 20-33% $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ и другие вещества (Горшин, Максименко, 1987), причем раствор рекомендуется 3-10%-ной концентрации, что небезопасно для окружающей среды.

Нами изучено влияние добавок шестивалентного хрома на токсичность фтористого натрия путем определения вероятности защиты древесины от разрушения пленчатым домовым грибом. Испытаны составы, содержащие фтористый натрий и бихромат натрия. Концентрации растворов - от 0,5 до 1,5%. Содержание сухого препарата в процентах к массе сухой древесины было определено по количеству поглощенного древесинной пропиточного раствора и по его концентрации. В табл. 1 представлены результаты испытаний.

Опыт с растворами 0,5 - 1,5%-ных концентраций проведен дважды, поскольку в первом условия для роста гриба были не самыми благоприятными.

Из данных табл. 1 видно, что вероятность защиты раствором препарата с концентрацией от 0,05 до 0,15% не превышала 95%-ного уровня, поэтому концентрации раствора были увеличены до 0,5 - 1,5%. В этом случае общая токсичность состава значительно повысилась. Однако во всех опытах наблюдалось резкое снижение токсичности с возрастанием

Таблица 1

**Оценка токсичности фтористого натрия и бихромата натрия
для пленчатого домового гриба по вероятности защиты древесины
от разрушения**

Концентрация раствора, %	Поглощение раствора древесиной, %	Содержание сухого препарата в сухой древесине, %	Отношение фтористого натрия к хрому	Содержание в сухой древесине, %		Вероятность защиты древесины
				фтористого натрия	хрома	
О п ы т 1						
0,0500	172,0	0,0862	1:0	0,0862		0,58
0,0625	169,8	0,1062	4:1	0,0850	0,0212	0,52
0,0750	170,6	0,1280	2:1	0,0853	0,0427	0,42
0,1000	166,2	0,1662	1:1	0,0831	0,0831	0,32
0,1500	166,7	0,2500	1:2	0,0833	0,1667	0,30
О п ы т 2						
0,5000	194,7	0,9735	1:0	0,9735		1,00
0,6250	196,2	1,2260	4:1	0,9808	0,2452	0,96
0,7500	192,7	1,4475	2:1	0,9650	0,4825	0,94
1,0000	198,2	1,9822	1:1	0,9911	0,9911	0,94
1,5000	203,9	3,0582	1:2	1,0194	2,0388	0,94
О п ы т 3						
0,5000	181,1	0,9053	1:0	0,9053		1,00
0,6250	185,8	1,1616	4:1	0,9293	0,2323	0,98
0,7500	180,0	1,3500	2:1	0,9000	0,4500	0,98
1,0000	185,0	1,8497	1:1	0,9248	0,9248	0,97
1,5000	178,4	2,6758	1:2	0,8919	1,7839	0,89

концентрации раствора. Это можно объяснить постепенным увеличением содержания хрома в препарате. Так, при отсутствии бихромата натрия вероятность защиты древесины фтористым натрием была весьма высокой - 1,00, но уже при незначительной добавке хрома она снижается, и уровень токсичности постепенно падает до пределов допустимого. Это происходит в случае, когда содержание сухого вещества в сухой древесине около 2,13%, что соответствует равному или большему соотношению хрома к фтористому натрию. При равных количествах фтористого натрия и хрома токсичность снижается на 45%.

Таблица 2

Оценка степени фиксации фтористого натрия в древесине при различных добавках шестивалентного хрома

Отношение фтористого натрия к хрому	Концентрация раствора, %	Вероятность защиты древесины	
		без вымывания	после вымывания в течение 5 сут
1:0	0,5000	1,00	0,80
	0,5000	1,00	0,12
	0,0500	0,58	0,00
1:0,25	0,6250	0,96	0,78
	0,6250	0,98	0,08
	0,0625	0,52	0,00
1:0,50	0,7500	0,94	0,50
	0,7500	0,98	0,06
	0,0750	0,42	0,04
1:1,00	1,0000	0,94	0,54
	1,0000	0,97	0,06
	0,1000	0,32	0,02
1:2,00	1,5000	0,94	0,50
	1,5000	0,89	0,01
	0,1500	0,30	0,00

Итак, при добавках шестивалентного хрома к фтористому натрию наблюдалось подавление токсичности последнего, которое было более существенным при высоких содержаниях хрома относительно фтористого натрия. Таким образом, для защиты древесины допустимо использование смеси фтористого натрия с бихроматом натрия, если концентрация состава

ва будет в пределах 0,5 - 1,0% и добавки хрома будут меньше количества фтористого натрия.

Высокая токсичность антисептика не является надежным гарантом защиты древесины. Антисептик должен прочно фиксироваться в древесине и сохранять свои свойства длительное время. Применение соединений шестивалентного хрома в комбинированных антисептиках хромомедной и хромомышьяковой групп способствует фиксации антисептика на волокнах древесины. Обычно защищающая способность оценивается продолжительностью эксплуатации пропитанных образцов древесины или путем химического анализа древесины до и после промывания и воды, в которой находилась древесина определенное время. Так можно определить лишь способность антисептика к фиксации в древесине, а не биостойкость до и после контакта с водой. Целесообразнее оценивать влияние добавок хрома на фиксацию фтористого натрия на волокнах древесины вероятностным методом. Образцы древесины, пропитанные составом, содержащим фтористый натрий и бихромат натрия, перед испытанием на культуре гриба подвергались вымыванию в воде в течение 5 суток. Степень фиксации препарата можно оценить до и после испытаний по вероятности защиты древесины (табл. 2).

В растворах 0,0625-0,1500%-ных концентраций добавки хрома не способствовали фиксации фтористого натрия в древесине: 247 образцов из 250 были разрушены пленчатым домовым грибом в различной степени - сильно повреждено 143 образца, среднее - 71, слабо - 33.

В опытах с повышенной концентрацией растворов самая высокая вероятность защиты наблюдалась при отсутствии хрома. С увеличением количества хрома в составе защищающая способность падала, причем наивысшей она была при соотношении фтористого натрия к хрому 4 : 1. Отличие показателей вероятности защиты при одинаковых концентрациях объясняется различными внешними условиями для роста гриба.

Таким образом, из всех испытанных растворов можно рекомендовать к применению пропиточный состав 0,620%-ной концентрации, содержащий 0,5% NaF и 0,125% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При разработке рецептур фтор-фторборных антисептиков необходимо учитывать возможное отрицательное последствие добавок хрома.

Литература

Андерсоне И.В., Крейтус А.Э., Короткия Г.Я. Создание новых фторсодержащих антисептиков и исследование возможностей улучшения их фиксации //Тез.докл.Всес.науч.-техн.конф."Модифицирование и защитная обработка древесины". Красноярск, 1989. Т.1. С.15-17.

Беленков Д.А. Вероятностный метод исследования антисептиков для древесины. Свердловск. Изд-во Урал. ун-та, 1991. 177 с.

Беленков Д.А., Созонова В.Н. О надежности защиты древесины от гниения препаратом ХМ-5 // Защита леса. Вып. 4. Л.: ЛТА, 1979. С.11-15.

Горшин С.Н., Максименко Н.А. АС 1350011. СССР. Препарат для защиты древесины от гниения. 1987.

Исаева Л.Г. Влияние хрома на токсичность мышьяка для пленчатого домового гриба //Тез.докл.Всес.конф. "Защита древесины и целлюлозосодержащих материалов от биоповреждений". Рига, 1989. С.49-51.

Телятникова Б.И. Устойчивость компонентов фторо-хромомышьяковых препаратов к вымыванию в зависимости от их соотношения. // Лесной журнал. 1966. № 2. С.122-126.